

JP-A-2000-290056

Laid-Open Date: October 17, 2000

Application No.: 2000-25263

Application Date: February 2, 2000

Convention Application:

H11-27223 filed on February 4, 1999 in Japan

Applicant: Nippon Shokubai Co., Ltd.

1. Title of the Invention:

Hydraulic Composition

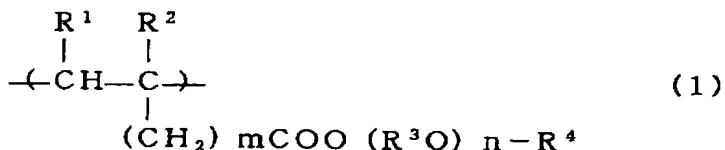
2. Claims

1. A hydraulic composition which comprises as essential components (a) a (meth)acrylic acid-based material separation reducing agent having a hydrocarbon group with carbon atoms of 4 or more, and an oxyalkylene group or a polyoxyalkylene group in a constitutional unit of a polymer, and having two characteristics that mortar flow value is equal to or lower than 100 mm, and solubility in an aqueous cement supernatant is equal to or higher than 1% by weight, (b) a high performance water reducing agent, (c) a hydraulic substance, and (d) water.

2. The hydraulic composition according to claim 1, wherein (a) the (meth)acrylic acid-based material separation reducing agent is a polymer (A) having a constitutional unit (I) represented by the following general formula (1), as an essential constitutional unit:

General formula (1)

[Formula 1]



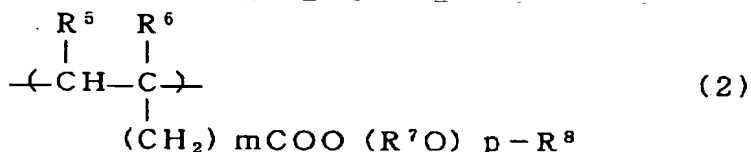
(wherein R¹ and R² independently represent a hydrogen atom or a methyl group; m represents a number of 0 to 2; R³O represents one member or a mixture of two or more members of oxyalkylene

groups having 2 to 18 carbon atoms, provided that in the case of two or more members, R³O's may be added in a block or random form; n represents an average addition mole number of oxyalkylene groups, and is a positive number of one or larger; and R⁴ represents a hydrocarbon group having carbon atoms of 4 or more.)

3. The hydraulic composition according to claim 1, wherein (a) the (meth)acrylic acid-based material separation reducing agent is a polymer (B) having a constitutional unit (II) represented by the following general formula (2) and a constitutional unit (III) represented by the following general formula (3), as essential constitutional units:

General formula (2)

[Formula 2]



(wherein R⁵ and R⁶ independently represent a hydrogen atom or a methyl group; m represents a number of 0 to 2; R⁷O represents one member or a mixture of two or more members of oxyalkylene groups having 2 to 18 carbon atoms, provided that in the case of two or more members, R³O's may be added in a block or random form; p represents an average addition mole number of oxyalkylene groups, and is a positive number of one or larger; and R⁸ represents a hydrogen atom or a hydrocarbon group having carbon atoms of 1 or more.)

General formula (3)

[Formula 3]



(wherein R⁹, R¹⁰ and R¹¹ independently represent a hydrogen atom, a methyl group, or (CH₂)_qCOOX group; R¹² represents a hydrocarbon group having carbon atoms of 4 or more; X represents a hydrogen

atom, a monovalent metal, a bivalent metal, an ammonium group, an organic amine group, or a hydrocarbon group; and q is an integer of 0 to 2.)

.....

(Page 18, right column, lines 5-22)

Production Example 7

Production of a material separation reducing agent (7)

Into a glass reactor equipped with a thermometer, a stirrer, a dropping funnel, a nitrogen blowing tube and a reflux condenser, 181.3 parts of 2-propanol, 6.1 parts of ion-exchanged water, 22.7 parts of methoxypolyethylene glycol monomethacrylate (average addition moles of ethylene oxide of 23), 22.7 parts of lauryl methacrylate, 36.2 parts of methacrylic acid, and 0.28 part of 3-mercaptopropionic acid as a chain transfer agent were charged. After nitrogen was purged into the reactor under stirring, the solution was heated up to 65°C under nitrogen atmosphere. Then, an initiator solution composed of 2.1 parts of sodium persulfate and 27.9 parts of ion-exchanged water was dropped over 5 hours. Subsequently, temperature was maintained at 65°C for further 1 hour, to complete the polymerization. After 2-propanol was removed by distillation, the solution was neutralized with an aqueous 30% sodium hydroxide solution, to yield a material separation reducing agent (7) corresponding to a polymer (B) of the present invention which formed an aqueous solution of a copolymer having a weight average molecular weight of 32,000.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-290056

(P 2 0 0 0 - 2 9 0 0 5 6 A)

(43) 公開日 平成12年10月17日 (2000. 10. 17)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
C04B 28/02		C04B 28/02	
24/26		24/26	F
			E
// C04B103:40			
103:44			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全22頁)

(21) 出願番号 特願2000-25263 (P 2000-25263)

(22) 出願日 平成12年2月2日 (2000. 2. 2)

(31) 優先権主張番号 特願平11-27223

(32) 優先日 平成11年2月4日 (1999. 2. 4)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004628
株式会社日本触媒
大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 山下 明彦
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒内

(72) 発明者 枚田 健
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒内

(72) 発明者 湯浅 務
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水硬性組成物

(57) 【要約】

【課題】 材料分離抵抗性が良好で、かつ優れた流動性を有する、調製に手間のかからない水硬性組成物を提供する。

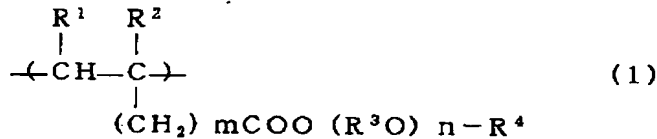
【解決手段】 重合体の構成単位中に炭素原子数4以上の炭化水素基と、オキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基とを有し、かつ、モルタルフロー値が100 mm以下であり、セメント上澄み水溶液中での溶解率が1重量%以上という2つの特性を有する (メタ) アクリル酸系材料分離低減剤 (ア)、高性能減水剤 (イ)、水硬性物質 (ウ) 及び水 (エ) を必須成分として含有する水硬性組成物。

1

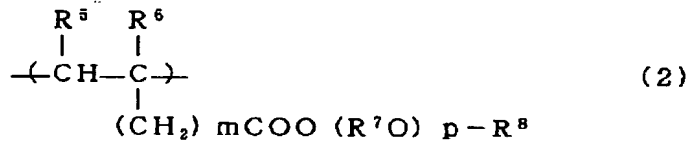
2

【特許請求の範囲】

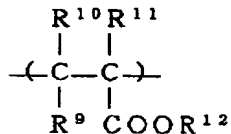
【請求項1】 重合体の構成単位中に炭素原子数4以上の炭化水素基と、オキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基とを有し、かつ、モルタルフロー値が100mm以下であり、セメント上澄み水溶液中での溶解率が1重量%以上という2つの特性を有する(メタ)アクリル酸系材料分離低減剤(ア)、高性能減水剤(イ)、水硬性物質(ウ)及び水(エ)を必須成分として含有する



(但し、式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表わし、 m は0~2の数を表わし、 R^3O は炭素数2~18のオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合はブロック状に付加していてもランダム状に付加していても良く、 n はオキシアルキレン基の平均付加モル数であって、1以上の正数を表わし、 R^4 は炭素原子数4以上の炭化水素基を表わす。)



(但し、式中、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表わし、 m は0~2の数を表わし、 R^7O は炭素数2~18のオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合はブロック状に付加していてもランダム状に付加していても良く、 p は



(但し、式中 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} は、それぞれ独立に水素原子、メチル基又は $(\text{CH}_2)_q \text{COOX}$ 基を表わし、 R^{12} は炭素原子数4以上の炭化水素基を表わし、 X は水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基、有機アミン基又は炭化水素基を表わし、 q は0~2の整数を表わす。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水硬性組成物に関する。さらに詳しくは、セメントペースト、モルタル、コンクリートといったいわゆるセメント配合物において、材料分離抵抗性が良好で、かつ優れた流動性を有する水硬性組成物に関する。

水硬性組成物。

【請求項2】 (メタ)アクリル酸系材料分離低減剤(ア)が、下記の一般式(1)で表される構成単位(I)を必須の構成単位として含有する重合体(A)である請求項1に記載の水硬性組成物。

一般式(1)

【化1】

【請求項3】 (メタ)アクリル酸系材料分離低減剤(ア)が、下記の一般式(2)で表される構成単位(II)及び下記の一般式(3)で表される構成単位(III)を必須の構成単位として含有する重合体(B)である請求項1に記載の水硬性組成物。

一般式(2)

【化2】

オキシアルキレン基の平均付加モル数であって、1以上の正数を表わし、 R^8 は水素原子又は炭素原子数1以上の炭化水素基を表わす。)

一般式(3)

【化3】

(3)

【0002】

【従来の技術】1981年にコンクリート建造物の早期劣化が社会問題化して以来、コンクリートやモルタル等によって代表される水硬性組成物中の単位水量を減らしてその施工性と耐久性を向上させることが強く求められてきたが、近年、硬化前の水硬性組成物の流動性をさらに高めたいいわゆる高流動水硬性組成物の開発が盛んに進められている。その典型的な一例として高流動コンクリートがある。この高流動コンクリートは、従来のコンクリートに比べて流動性が高く、自己充填性が優れており、密に配筋された型枠内へ充填する場合であってもバイブレーターなどの振動による締め固めが不要で、作業性を向上させることができる水硬性組成物である。この

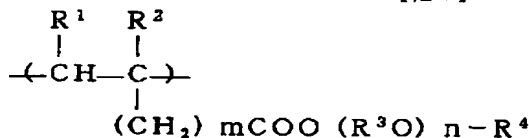
高流動コンクリートは、未だ確立された定義を持たないが、一般にJIS A-1101法によるコンクリートのスランプフロー値が50cm以上、好ましくは50～70cm程度のものとされている。そこで、こうした高流動コンクリートに必要とされる様な、優れた流動性を得ることのできるいわゆる高性能減水剤の開発が各混和剤メーカーで精力的に行なわれ、現在、ナフタレン系、アミノスルホン酸系及びポリカルボン酸系等が市販されており、最も高い減水率を得ることができるという優れた特徴を有するポリカルボン酸系高性能減水剤において、種々の水溶性ビニル共重合体が提案されてきている。

【0003】しかしながら、これらの公知の高性能減水剤は、強度面において問題を有している。即ち、水硬性組成物の流動性を高める為に添加量を増加させた場合、コンクリートの施工後に大量の浮き水（ブリージング）が発生したり、水硬性組成物中の結合材と骨材との材料分離が著しくなり、骨材どうしが絡み合って充填性が悪くなるという問題がある。このブリージングは、コンクリート中の水分と結合材や骨材との比重の差によってもたらされる一種の分離現象であり、ブリージングが大量に発生すると、コンクリート中の水分が表面に浮き出てくる際に生じる水の通り道によりコンクリート組織の均質性及び緻密性が損なわれ、硬化後に強度低下をきたす。このブリージングを抑制する方法としては、一般的に微粉末や増粘剤を添加することによって粘性を高め、材料分離抵抗性を増す方法がとられているが、配合時の取り扱いや経済性等に問題があり、抜本的な対策とは言えず、性能面及び取り扱いの両面において満足できる、高い流動性及び材料分離抵抗性を有する水硬性組成物は得られていないのが現状である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、材料分離抵抗性が良好で、かつ優れた流動性を有する、調製に手間のかからない水硬性組成物を提供することにある。

【0005】



【0010】（但し、式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表わし、 m は0～2の数を表わし、 R^3O は炭素数2～18のオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合はブロック状に付加していてもランダム状に付加していても良く、 n はオキシアルキレン基の平均付加モル数であって、1以上の正数を表わし、 R^4 は炭素原子数4以上の炭化水素基を表わす。）

【課題を解決するための手段】従来、高性能減水剤として使用可能な水溶性ビニル共重合体としては、特開平6-144906、特開平8-53522、特開平9-241056、特開平9-241057、特開平10-81549号公報等に、種々の疎水性基を有するポリアルキレングリコール（メタ）アクリル酸エステル系の共重合体が開示されているが、これらの公報に開示されたセメント混和剤は、優れた流動性をコンクリート等の水硬性組成物に付与することを目的として用いられるセメント分散剤であって、いずれも高いセメント分散性を有しており、材料分離抵抗性を水硬性組成物に付与することを目的として用いられる材料分離低減剤ではない。

【0006】本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討を行った。そして、オキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基を有し、かつ、特定の炭素数の疎水性炭化水素基をその分子構造中に有する水溶性ビニル共重合体、高性能減水剤、水硬性物質及び水を必須成分として含有する水硬性組成物が、材料分離抵抗性が優れており、かつ流動性が良好であり、調製も容易であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち、本発明は、下記（1）～（3）に示す、水硬性組成物である。

（1） 重合体の構成単位中に炭素原子数4以上の炭化水素基と、オキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基とを有し、かつ、モルタルフロー値が100mm以下であり、セメント上澄み水溶液中での溶解率が1重量%以上という2つの特性を有する（メタ）アクリル酸系材料分離低減剤（ア）、高性能減水剤（イ）、水硬性物質（ウ）及び水（エ）を必須成分として含有する水硬性組成物。

（2） （メタ）アクリル酸系材料分離低減剤（ア）が、下記の一般式（1）で表される構成単位（I）を必須の構成単位として含有する重合体（A）である上記（1）に記載の水硬性組成物。

【0008】一般式（1）

【0009】

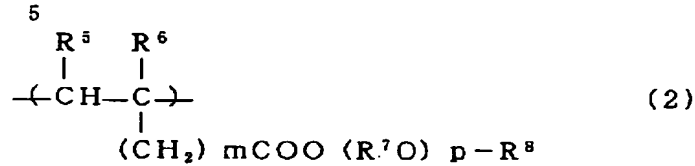
【化4】

（3） （メタ）アクリル酸系材料分離低減剤（ア）が、下記の一般式（2）で表される構成単位（II）及び下記の一般式（3）で表される構成単位（III）を必須の構成単位として含有する重合体（B）である上記（1）に記載の水硬性組成物。

【0011】一般式（2）

【0012】

【化5】



【0013】（但し、式中、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表わし、 m は0～2の数を表わし、 $R^7\text{O}$ は炭素数2～18のオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合は

ブロック状に付加していてもランダム状に付加していても良く、 p はオキシアルキレン基の平均付加モル数であ

って、1以上の正数を表わし、 R^8 は水素原子又は炭素

原子数1以上の炭化水素基を表わす。）

一般式(3)

【0014】

【化6】



【0015】（但し、式中 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} は、それぞれ独立に水素原子、メチル基又は $(\text{CH}_2)_q \text{COOX}$ 基を表わし、 R^{12} は炭素原子数4以上の炭化水素基を表わし、 X は水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基、有機アミン基又は炭化水素基を表わし、 q は0～2の整数を表わす。）

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明にかかる水硬性組成物を詳しく説明する。まず、本発明の水硬性組成物は、後述する(メタ)アクリル酸系材料分離低減剤(ア)、高性能減水剤(イ)、水硬性物質(ウ)及び水(エ)を必須成分として含有するものである。

【0017】該(メタ)アクリル酸系材料分離低減剤(ア)は、重合体の構成単位中に炭素原子数4以上の炭化水素基と、オキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基とを有する(メタ)アクリル酸系重合体で、かつ、下記の特性(1)及び特性(2)を有するものである。

【0018】特性(1)モルタルフロー値が100mm以下である。

【0019】特性(2)セメント上澄み水溶液中での溶解率が1重量%以上である。

【0020】前記特性(1)のモルタルフロー値は、モルタル、コンクリート等の水硬性組成物に流動性を付与することのできる性能、即ち水硬性物質に対する分散性能の指標となるものであり、下記の評価方法(1)により測定される。

【0021】評価方法(1)

25℃雰囲気下で調湿した普通ポルトランドセメント400重量部と豊浦産標準砂800重量部とをホバート型モルタルミキサー(型番N-50、ホバート社製)で30秒間低速で空練りした後、測定試料((メタ)アクリル酸系重合体)を固形分換算で2.0重量部(対セメン

ト0.5重量%)含む25℃のイオン交換水240重量部を添加し、3分間中速で混練することにより、モルタルを得る。

【0022】得られたモルタルを水平なテーブルに置かれた内径と高さが共に55mmの中空円筒に擦り切りまで充填し、この円筒を静かに垂直に持ち上げた後にテーブルに広がったモルタルの長径と短径を測定し、その平均値をモルタルフロー値とする。このモルタルフロー値の測定を混練開始5分後、30分後、及び60分後に行い、いずれか大きい値を最大のモルタルフロー値とする。

【0023】前記評価方法(1)は、代表的な水硬性組成物であるコンクリートの流動性の評価方法として一般的なJIS A-1101によるスランプ値測定法と相関性が有り、JIS A-1101によるスランプ値が高い場合、即ち、用いられているセメント分散剤の分散性が高い場合には、前記評価方法(1)におけるモルタルフロー値は高い値を示す。例えば、あるセメント分散剤を用いて調製したコンクリートが、JIS A-1101によるスランプ値が18～20cm程度といった高い流動性を示す場合には、このセメント分散剤を用いて調製した前記評価方法(1)によるモルタルは、100mmを超える高いモルタルフロー値となり、このセメント分散剤が高い分散性能を有していることがわかる。

【0024】前記評価方法(1)における最大のモルタルフロー値が100mm以下、好ましくは90mm以下、より好ましくは80mm以下の(メタ)アクリル酸系重合体が、材料分離低減剤として有効であり、このモルタルフロー値が100mmを超える様な場合には、水硬性物質に対する分散性能が高すぎて、単独でセメント分散剤として使用可能な分散性を有している為、高性能減水剤と併用した際に、必要とされる材料分離抵抗性が得られない。

【0025】前記特性(2)のセメント上澄み水溶液中での溶解率は、モルタル、コンクリート等の水硬性組成物中での重合体の溶解性の指標となるものであり、下記の評価方法(2)により測定される。

【0026】評価方法(2)

25℃雰囲気下で調温した普通ポルトランドセメント100重量部に25℃のイオン交換水200部を添加し、セメント粒子が水と十分に接触する様にマグネチックスターラーを用いて10分間攪拌した後、10分間静置する。この上澄み液をろ紙を用いて吸引ろ過した後、さらにこのろ液を液を孔径0.45μmの水系フィルターでろ過してセメント上澄み水溶液を得る。一方、測定試料(メタ)アクリル酸系重合体に25℃のイオン交換水を添加し、固形分濃度が5%(重量%)の水溶液を調製する。この測定試料(メタ)アクリル酸系重合体を含む水溶液1重量部を、前記のセメント上澄み水溶液4重量部に添加し、十分混合して試料水溶液を調製する。この試料水溶液を孔径0.45μmの水系フィルターでろ過してろ液を採取し、このろ液中の有機炭素量を有機炭素量分析(TOC)により測定し、上記の処理を行わない材料分離低減剤あるいは比較共重合体の固形分中の有機炭素量分析(TOC)結果と比較してセメント上澄み水溶液中での溶解率(重量%)を算出する。

【0027】このセメント上澄み水溶液中での溶解率が1重量%以上、好ましくは2重量%以上、より好ましくは3重量%以上、さらに好ましくは4重量%以上、最も好ましくは5重量%以上の(メタ)アクリル酸系重合体が、材料分離低減剤として有効であり、このセメント上澄み水溶液中での溶解率が1重量%未満の場合には、モルタル、コンクリート等の水硬性組成物中での溶解性が低すぎる為、必要とされる材料分離抵抗性が得られない。

【0028】上記の様に、重合体の構成単位中に炭素原子数4以上の炭化水素基と、オキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基とを有する(メタ)アクリル酸系重合体において、セメント分散剤として使用可能な高い分散性能を有せず、かつ、水硬性組成物中において一定水準以上の溶解性を有する場合にのみ、本発明の(メタ)アクリル酸系材料分離低減剤(ア)として使用可能である。

【0029】該(メタ)アクリル酸系材料分離低減剤(ア)は、重合体の構成単位中に炭素原子数4以上(好ましくは5以上、より好ましくは6以上、さらに好ましくは8以上、とりわけ好ましくは12以上)の炭化水素基と、オキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基とを有する(メタ)アクリル酸系重合体である。該重合

体は、重合体の側鎖に炭素原子数4以上の炭化水素基とオキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基とを有する(メタ)アクリル酸系重合体であって、重合体の構成単位の側鎖の部分に炭素原子数4以上の炭化水素基を有しさらに重合体の構成単位中にオキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基を有していれば良く、炭化水素基と、オキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基との結合様式は特に限定されない。即ち、重合体の特定の1種類の構成単位中に、炭素原子数4以上の炭化水素基と、オキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基とが存在する場合、あるいは、重合体の特定の1種類の構成単位中に、炭素原子数4以上の炭化水素基が存在し、別の特定の1種類の構成単位中に、オキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基が存在する場合の何れでも良い。例えば、オキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基の末端に炭素原子数4以上の炭化水素基をエーテル結合で導入したアルコキシ(ポリ)アルキレングリコール類を、主鎖を構成する(メタ)アクリル酸系単位にエステル結合あるいはアミド結合により導入した重合体；末端が水素原子の(ポリ)アルキレングリコール類又は末端に炭素原子数1以上の炭化水素基をエーテル結合で導入したアルコキシ(ポリ)アルキレングリコール類を、主鎖を構成する(メタ)アクリル酸系単位にエステル結合あるいはアミド結合により導入し、かつ、炭素原子数4以上の炭化水素基をオキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基を介することなく、主鎖を構成する(メタ)アクリル酸系単位にエステル結合あるいはアミド結合により導入した重合体；等が挙げられる。尚、該(メタ)アクリル酸系材料分離低減剤(ア)の重合体の構成単位中の炭素原子数4以上の炭化水素基の炭素原子数の範囲としては4~30の範囲が好ましく、5~30の範囲がより好ましく、6~30の範囲がさらに好ましく、8~30の範囲がとりわけ好ましく、12~30の範囲が最も好ましい。

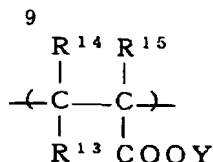
【0030】該(メタ)アクリル酸系材料分離低減剤

(ア)の好ましい例としては、前記の一般式(1)で表される構成単位(I)を必須の構成単位として含有する重合体(A)が挙げられ、下記の一般式(4)で表わされる構成単位(IV)をさらに必須の構成単位として含むと好ましく、下記の一般式(5)で表わされる構成単位(V)をさらに必須の構成単位として含むものでもよく、後述の単量体(f)に由来する構成単位(VI)を含むものでもよい。

【0031】一般式(4)

【0032】

【化7】



(4)

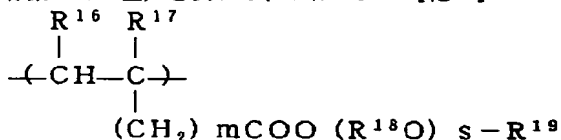
【0033】(但し、式中、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} は、それぞれ独立に水素原子、メチル基又は $(\text{CH}_2)_r\text{COOY}$ 基を表わし、Yは水素原子、一価金属、二価金属、アンモニウム基又は有機アミン基(好ましくは、一価金属、アンモニウム基又は有機アミン基)を表わし、rは

0~2の整数を表わし、 COOY 基が2個存在する場合は、無水物を形成していても良い。)

一般式(5)

【0034】

【化8】



(5)

【0035】(但し、式中、 R^{16} 及び R^{17} はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表わし、mは0~2の数を表わし、 $R^{18}\text{O}$ は炭素数2~18のオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合はブロック状に付加していてもランダム状に付加していても良く、sはオキシアルキレン基の平均付加モル数であって、1以上の正数を表わし、 R^{19} は水素原子又は炭素原子数1~3の炭化水素基を表わす。)

重合体(A)を構成する各構成単位の比率は、重合体

(A)が前記特性(1)及び特性(2)を有する範囲内

であれば特に限定されないが、構成単位(I)が重合体

(A)全体の1重量%以上(好ましくは5重量%以上、

より好ましくは10重量%以上、さらに好ましくは20

重量%以上、とりわけ好ましくは30重量%以上、最も

好ましくは40重量%以上)であれば好適である。各構成

単位の比率としては、構成単位(I)/構成単位(IV)

/構成単位(V)/構成単位(VI)=1~99/

1~99/0~80/0~70(重量%)の範囲が適当

であり、構成単位(I)/構成単位(IV)/構成単位

(V)/構成単位(VI)=5~98/2~95/0~

70/0~60(重量%)の範囲が好ましく、構成単位

(I)/構成単位(IV)/構成単位(V)/構成単位

(VI)=10~97/3~90/0~60/0~50

(重量%)の範囲がより好ましく、構成単位(I)/構成

単位(IV)/構成単位(V)/構成単位(VI)=

20~96/4~80/0~50/0~40(重量%)

の範囲がさらに好ましく、構成単位(I)/構成単位

(IV)/構成単位(V)/構成単位(VI)=30~

96/4~70/0~50/0~40(重量%)の範囲

がとりわけ好ましく、構成単位(I)/構成単位(I

V)/構成単位(V)/構成単位(VI)=40~96

/4~60/0~40/0~30(重量%)の範囲が最

も好ましい。

【0036】重合体(A)は、たとえば、構成単位

(I)を与える単量体(たとえば、後述の単量体

(a))を必須成分として含み、構成単位(IV)を与える単量体(たとえば、後述の単量体(d))をさらに含むことがある単量体成分を共重合して製造することができる。単量体成分は、構成単位(V)を与える単量体(たとえば、後述の単量体(e))をさらに含むものでもよく、構成単位(VI)を与える単量体(たとえば、後述の単量体(f))をさらに含むものでもよい。

【0037】また、重合体(A)は、(メタ)アクリル酸系単量体、即ち、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸のいずれかを必須成分として含む単量体成分を共重合して得られる共重合体のカルボキシル基の少なくとも一部に対して、片末端に炭素原子数4以上の炭化水素基を有するアルコキシ(ポリ)アルキレングリコールを直接エステル化して製造してもよい。

【0038】該(メタ)アクリル酸系材料分離低減剤

(ア)の別の好ましい例としては、前記の一般式(2)

で表される構成単位(II)及び前記の一般式(3)で

表される構成単位(III)を必須の構成単位として含

有する重合体(B)が挙げられ、前記の一般式(4)で

表わされる構成単位(IV)をさらに必須の構成単位と

して含むと好ましく、後述の単量体(g)に由来する構

成単位(VII)を含むものでもよい。

【0039】重合体(B)を構成する各構成単位の比率

は、重合体(B)が前記特性(1)及び特性(2)を有

する範囲内であれば特に限定されないが、構成単位(I

I)が重合体(B)全体の1重量%以上(好ましくは2

重量%以上、より好ましくは5重量%以上、さらに好ま

しくは10重量%以上、とりわけ好ましくは15重量%

以上、最も好ましくは20重量%以上)、構成単位(II

II)が重合体(B)全体の1重量%以上(好ましくは2

重量%以上、より好ましくは5重量%以上、さらに好

ましくは10重量%以上、とりわけ好ましくは15重量

%以上、最も好ましくは20重量%以上)であれば好適

である。各構成単位の比率としては、構成単位(II)

/構成単位(III)/構成単位(IV)/構成単位

(V I I) = 1~98/1~98/1~98/0~70 (重量%) の範囲が適当であり、構成単位 (I I) / 構成単位 (I I I) / 構成単位 (I V) / 構成単位 (V I I) = 2~97/2~97/1~96/0~50 (重量%) の範囲が好ましく、構成単位 (I I) / 構成単位 (I I I) / 構成単位 (I V) / 構成単位 (V I I) = 5~94/5~94/1~90/0~40 (重量%) の範囲がより好ましく、構成単位 (I I) / 構成単位 (I I I) / 構成単位 (I V) / 構成単位 (V I I) = 10~88/10~88/2~80/0~30 (重量%) の範囲がさらに好ましく、構成単位 (I I) / 構成単位 (I I I) / 構成単位 (I V) / 構成単位 (V I I) = 15~83/15~78/2~60/0~30 (重量%) の範囲がとりわけ好ましく、構成単位 (I I) / 構成単位 (I I I) / 構成単位 (I V) / 構成単位 (V I I) = 20~78/20~68/2~60/0~30 (重量%) の範囲が最も好ましい。

【0040】重合体 (B) は、たとえば、構成単位 (I I) を与える単量体 (たとえば、後述の単量体 (b)) 及び構成単位 (I I I) を与える単量体 (たとえば、後述の単量体 (c)) を必須成分として含み、構成単位 (I V) を与える単量体 (たとえば、後述の単量体 (d)) をさらに含むことがある単量体成分を共重合して製造することができる。単量体成分は、構成単位 (V I I) を与える単量体 (たとえば、後述の単量体 (g)) をさらに含むものでもよい。

【0041】また、重合体 (B) は、(メタ) アクリル酸系単量体、即ち、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸のいずれかを必須成分として含む単量体成分を共重合して得られる共重合体のカルボキシル基の少なくとも一部に対して、炭素原子数4以上 (好ましくは5以上、より好ましくは6以上、さらに好ましくは8以上、とりわけ好ましくは12以上) の炭化水素基を有するアルコール及びアルコキシ (ポリ) アルキレングリコールを直接エステル化して製造してもよい。

【0042】一般式 (1)、(2) 及び (5) において、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 、 R^{16} 及び R^{17} は水素原子又はメチル基を表わし、 m は0~2 (好ましくは0) の数を表わし、 R^3O 、 R^7O 及び $R^{18}O$ は炭素数2~18のオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物を表わし、2種以上の場合にはブロック状に付加していてもランダム状に付加していても良い。 n 、 p 及び s はオキシアルキレン基の平均付加モル数であって、1以上の正数を表わす。 R^4 は、炭素原子数4以上のアルキル基、炭素原子数6以上のフェニル基、アルキルフェニル基、フェニルアルキル基、(アルキル) フェニル基で置換されたフェニル基、ナフチル基等のベンゼン環を有する芳香族基あるいは炭素原子数4以上のアルケニル基等の炭素原子数4以上 (好ましくは5以上、より好ましくは6以上、さらに好ましくは8以上、とりわけ好ましくは12

以上) の炭化水素基を表わすが、炭素原子数の範囲としては4~30の範囲が好ましく、5~30の範囲がより好ましく、6~30の範囲がさらに好ましく、8~30の範囲がとりわけ好ましく、12~30の範囲が最も好ましい。 R^8 は、水素原子、又は、炭素原子数1以上のアルキル基、炭素原子数6以上のフェニル基、アルキルフェニル基、フェニルアルキル基、(アルキル) フェニル基で置換されたフェニル基、ナフチル基等のベンゼン環を有する芳香族基あるいは炭素原子数2以上のアルケニル基等の炭素原子数1以上の炭化水素基 (好ましくは炭素原子数1~30の炭化水素基、より好ましくは炭素原子数1~22の炭化水素基、さらに好ましくは炭素原子数1~12の炭化水素基、とりわけ好ましくは炭素原子数1~6の炭化水素基、最も好ましくは炭素原子数1~3の炭化水素基) を表わす。 R^{19} は、水素原子、又は、炭素原子数1~3のアルキル基、あるいは炭素原子数3のアルケニル基等の炭素原子数1~3の炭化水素基 (好ましくは炭素原子数1~3の炭化水素基、より好ましくは炭素原子数1~2の炭化水素基、最も好ましくはメチル基) を表わす。

【0043】一般式 (3) において、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} はそれぞれ独立に水素原子、メチル基又は (CH_2) q COOX 基 (好ましくは水素原子又はメチル基) を表わし、 X は水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基、有機アミン基又は炭化水素基 (好ましくは、一価金属、アンモニウム基又は有機アミン基) を表わし、 q は0~2 (好ましくは0) の数を表わす。 R^{12} は、炭素原子数4以上のアルキル基、炭素原子数6以上のフェニル基、アルキルフェニル基、フェニルアルキル基、(アルキル) フェニル基で置換されたフェニル基、ナフチル基等のベンゼン環を有する芳香族基あるいは炭素原子数4以上のアルケニル基等の炭素原子数4以上 (好ましくは5以上、より好ましくは6以上、さらに好ましくは8以上、とりわけ好ましくは12以上) の炭化水素基を表わすが、炭素原子数の範囲としては4~30の範囲が好ましく、5~30の範囲がより好ましく、6~30の範囲がさらに好ましく、8~30の範囲がとりわけ好ましく、12~30の範囲が最も好ましい。

【0044】本発明で用いられる構成単位 (I) を与える単量体 (a) としては、1-ブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、ノニルアルコール、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等の炭素原子数4~30の飽和脂肪族アルコール類、オレイルアルコール等の炭素原子数4~30の不飽和脂肪族アルコール類、シクロヘキサノール等の炭素原子数4~30の脂環族アルコール類、フェノール、フェニルメタノール (ベンジルアルコール)、メチルフェノール (クレゾール)、 p -エチルフェノール、ジメチルフェノール (キシレノール)、 p - t -ブチルフェノール、ノニル

フェノール、ドデシルフェノール、フェニルフェノール、ナフトール等の炭素原子数6～30の芳香族アルコール類のいずれかに炭素数2～18のアルキレンオキシドを付加することによって得られるアルコキシ（ポリ）アルキレングリコール類と、（メタ）アクリル酸又はクロトン酸とのエステル化合物等が挙げられる。

【0045】単量体（a）の具体例としては、1-ブトキシ（ポリ）エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-ブトキシ（ポリ）エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-メチル-1-プロポキシ（ポリ）エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-メチル-2-プロポキシ（ポリ）エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、1-ペンチルオキシ（ポリ）エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、1-ヘキシルオキシ（ポリ）エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、シクロヘキシルオキシ（ポリ）エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、1-オクチルオキシ（ポリ）エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-エチル-1-ヘキシルオキシ（ポリ）エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ノニルアルコキシ（ポリ）エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ラウリルアルコキシ（ポリ）エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、セチルアルコキシ（ポリ）エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ステアリルアルコキシ（ポリ）エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェノキシ（ポリ）エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェニルメトキシ（ポリ）エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メチルフェノキシ（ポリ）エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、p-エチルフェノキシ（ポリ）エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ジメチルフェノキシ（ポリ）エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、p-t-ブチルフェノキシ（ポリ）エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシ（ポリ）エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ドデシルフェノキシ（ポリ）エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェニルフェノキシ（ポリ）エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ナフトキシ（ポリ）エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等の各種アルコキシ（ポリ）エチレングリコールモノアクリレート類；1-ブトキシ（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-ブトキシ（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-メチル-1-プロポキシ（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-メチル-2-プロポキシ（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、1-ペンチルオキシ（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、1-ヘキシルオキシ（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、シクロヘキシルオキシ（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、

（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、1-オクチルオキシ（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-エチル-1-ヘキシルオキシ（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ノニルアルコキシ（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ラウリルアルコキシ（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、セチルアルコキシ（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ステアリルアルコキシ（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェノキシ（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェニルメトキシ（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メチルフェノキシ（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、p-エチルフェノキシ（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ジメチルフェノキシ（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、p-t-ブチルフェノキシ（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシ（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ドデシルフェノキシ（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェニルフェノキシ（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ナフトキシ（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート等の各種アルコキシ（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート類；1-ブトキシ（ポリ）エチレン（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、1-ブトキシ（ポリ）エチレン（ポリ）ブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、1-ペンチルオキシ（ポリ）エチレン（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、1-ペンチルオキシ（ポリ）エチレン（ポリ）ブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、1-ヘキシルオキシ（ポリ）エチレン（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、1-ヘキシルオキシ（ポリ）エチレン（ポリ）ブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、シクロヘキシルオキシ（ポリ）エチレン（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、シクロヘキシルオキシ（ポリ）エチレン（ポリ）ブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-エチル-1-ヘキシルオキシ（ポリ）エチレン（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-エチル-1-ヘキシルオキシ（ポリ）エチレン（ポリ）ブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ノニルアルコキシ（ポリ）エチレン（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ノニルアルコキシ（ポリ）エチレン（ポリ）ブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ラウリルアルコキシ（ポリ）エチレン（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ラウリルアルコキシ（ポリ）エチレン（ポリ）ブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、

タ) アクリレート、セチルアルコキシ (ポリ) エチレン (ポリ) プロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、セチルアルコキシ (ポリ) エチレン (ポリ) ブチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ステアシルアルコキシ (ポリ) エチレン (ポリ) プロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ステアシルアルコキシ (ポリ) エチレン (ポリ) ブチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、フェノキシ (ポリ) エチレン (ポリ) プロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、フェノキシ (ポリ) エチレン (ポリ) ブチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、フェニルメトキシ (ポリ) エチレン (ポリ) プロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、フェニルメトキシ (ポリ) エチレン (ポリ) ブチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ノニルフェノキシ (ポリ) エチレン (ポリ) プロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ノニルフェノキシ (ポリ) エチレン (ポリ) ブチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ナフトキシ (ポリ) エチレン (ポリ) プロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ナフトキシ (ポリ) エチレン (ポリ) ブチレングリコールモノ (メタ) アクリレート等の2種類以上のアルキレンオキシドを付加させたアルコールと (メタ) アクリル酸とのエステル化合物等の各種アルコキシポリアルキレングリコールモノ (メタ) アクリレート類; 等が挙げられる。

【0046】単量体 (a) 及び構成単位 (I) のオキシアルキレン基の平均付加モル数 n は、1以上の正数であるが、この平均付加モル数の減少に従い親水性が低下し、他方、この平均付加モル数の増大に従い反応性が低下するため、1～500の正数が好ましく、2～500の正数がより好ましく、2～300の正数がさらに好ましく、10～300の正数がとりわけ好ましく、15～300の正数が最も好ましい。

【0047】単量体 (a) 及び構成単位 (I) のオキシアルキレン基 R^1O の炭素数としては、2～18の範囲内が適当であるが、2～8の範囲が好ましく、2～4の範囲がより好ましい。又、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド等の中から選ばれる任意の2種類以上のアルキレンオキシド付加物については、ランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれでも用いることができる。

【0048】単量体 (a) 又は構成単位 (I) として1種類のみを用いる場合には、親水性と疎水性のバランス確保の為、オキシアルキレン基中にオキシエチレン基を必須成分として含むことが好ましく、さらに50モル%以上はオキシエチレン基であることが好ましい。

【0049】又、これら単量体 (a) 又は構成単位 (I) は2種類以上使用しても良く、2種類以上の単量体 (a) 又は構成単位 (I) を用いる場合は、何れか1種類の単量体 (a) 又は構成単位 (I) のオキシアルキ

レン基中にオキシエチレン基を必須成分として含むことが好ましい。

【0050】尚、一般式 (1) において、 R^1 の炭素原子数が異なる2種類以上の単量体 (a) 又は構成単位 (I) を用いることにより、高い材料分離抵抗性と高い流動性とを有する自己充填性が非常に優れた水硬性組成物を与える材料分離低減剤を得ることができる。この場合、各々の R^1 の炭素原子数の差としては、2以上が好ましく、3以上がより好ましく、4以上がさらに好ましい。さらに、 R^1 の炭素原子数が4～11の範囲内の単量体 (a) 又は構成単位 (I) を1種類以上と、 R^1 の炭素原子数が12以上 (好ましくは12～30の範囲内) の単量体 (a) 又は構成単位 (I) を1種類以上との、 R^1 の炭素原子数が異なる2種類以上の単量体 (a) 又は構成単位 (I) を用いることがとりわけ好ましい。

【0051】本発明で用いられる構成単位 (II) を与える単量体 (b) としては、(メタ) アクリル酸、クロトン酸又は脂肪酸の脱水素 (酸化) 反応物への炭素数2～18のアルキレンオキシドの付加物、あるいは、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-ブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、ノニルアルコール、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアシルアルコール等の炭素原子数1～30の飽和脂肪族アルコール類、アリルアルコール、メタリルアルコール、クロチルアルコール、オレイルアルコール等の炭素原子数3～30の不飽和脂肪族アルコール類、シクロヘキサノール等の炭素原子数3～30の脂環族アルコール類、フェノール、フェニルメタノール (ベンジルアルコール)、メチルフェノール (クレゾール)、p-エチルフェノール、ジメチルフェノール (キシレノール)、p-tert-ブチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、フェニルフェノール、ナフトール等の炭素原子数6～30の芳香族アルコール類のいずれかに炭素数2～18のアルキレンオキシドを付加することによって得られるアルコキシ (ポリ) アルキレングリコール類と、(メタ) アクリル酸又はクロトン酸とのエステル化合物等が挙げられるが、一般式 (2) において、 R^2 が炭化水素基となる場合に相当する、アルコキシ (ポリ) アルキレングリコール類と、(メタ) アクリル酸又はクロトン酸とのエステル化合物が好ましい。

【0052】単量体 (b) の具体例としては、メトキシ (ポリ) エチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、エトキシ (ポリ) エチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、1-プロポキシ (ポリ) エチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、2-プロポキシ (ポリ) エチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、エチレンオキシドを付加させたアリルアルコールとアクリル酸とのエステル化合物、エチレンオキシドを付加させた

メタリルアルコールとアクリル酸とのエステル化物、エチレンオキシドを付加させたクロチルアルコールとアクリル酸とのエステル化物等の各種アルコキシ（ポリ）エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート類；メトキシ（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシ（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、1-プロポキシ（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-プロポキシ（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシドを付加させたアリルアルコールとアクリル酸とのエステル化物、プロピレンオキシドを付加させたメタリルアルコールとアクリル酸とのエステル化物、プロピレンオキシドを付加させたクロチルアルコールとアクリル酸とのエステル化物等の各種アルコキシ（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート類；メトキシ（ポリ）エチレン（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシ（ポリ）エチレン（ポリ）ブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシ（ポリ）エチレン（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシ（ポリ）エチレン（ポリ）ブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、1-プロポキシ（ポリ）エチレン（ポリ）ブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-プロポキシ（ポリ）エチレン（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-プロポキシ（ポリ）エチレン（ポリ）ブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エチレンオキシドとプロピレンオキシド又はエチレンオキシドとブチレンオキシドを付加させたアリルアルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化物、エチレンオキシドとプロピレンオキシド又はエチレンオキシドとブチレンオキシドを付加させたメタリルアルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化物、エチレンオキシドとプロピレンオキシド又はエチレンオキシドとブチレンオキシドを付加させたクロチルアルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化物等の各種アルコキシポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート類；その他、単量体（a）の具体例として挙げた前記各種アルコキシ（ポリ）アルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート類；（ポリ）エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、（ポリ）エチレン（ポリ）ブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等の、各種（ポリ）アルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート類；等が挙げられる。

【0053】単量体（b）及び構成単位（I I）のオキシアルキレン基の平均付加モル数 p は、1以上の正数で

あるが、この平均付加モル数の減少に従い親水性が低下し、他方、この平均付加モル数の増大に従い反応性が低下するため、1～500の正数が好ましく、2～500の正数がより好ましく、2～300の正数がさらに好ましく、10～300の正数がとりわけ好ましく、15～300の正数が最も好ましい。尚、単量体（b）及び構成単位（I I）の炭化水素基 R^8 の炭素数が増加するに従って疎水性が増加するので親水性と疎水性のバランス確保の為、このオキシアルキレン基の平均付加モル数 p を大きくする必要があるが、炭化水素基 R^8 の炭素数が4以上の場合には p が10以上の正数であることが好ましく、炭化水素基 R^8 の炭素数が6以上の場合には p が20以上の正数であることが好ましく、炭化水素基 R^8 の炭素数が10以上の場合には p が30以上の正数であることが好ましい。

【0054】単量体（b）及び構成単位（I I）のオキシアルキレン基 R^7 の炭素数としては、2～18の範囲内が適当であるが、2～8の範囲が好ましく、2～4の範囲がより好ましい。又、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ステレンオキシド等の中から選ばれる任意の2種類以上のアルキレンオキシド付加物については、ランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれでも用いることができる。

【0055】単量体（b）又は構成単位（I I）として1種類のみを用いる場合には、親水性と疎水性のバランス確保の為、オキシアルキレン基中にオキシエチレン基を必須成分として含むことが好ましく、さらに50モル%以上はオキシエチレン基であることが好ましい。

【0056】又、これら単量体（b）又は構成単位（I I）は2種類以上使用しても良く、2種類以上の単量体（b）又は構成単位（I I）を用いる場合は、何れか1種類の単量体（b）又は構成単位（I I）のオキシアルキレン基中にオキシエチレン基を必須成分として含むことが好ましい。

【0057】本発明で用いられる構成単位（I I I）を与える単量体（c）としては、1-ブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、ノニルアルコール、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等の炭素原子数4～30の飽和脂肪族アルコール類、オレイルアルコール等の炭素原子数4～30の不飽和脂肪族アルコール類、シクロヘキサノール等の炭素原子数4～30の脂環族アルコール類、フェノール、フェニルメタノール（ベンジルアルコール）、メチルフェノール（クレゾール）、 p -エチルフェノール、ジメチルフェノール（キシレノール）、 p - t -ブチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、フェニルフェノール、ナフトール等の炭素原子数6～30の芳香族アルコール類と、（メタ）アクリル酸、クロトン酸等の不飽和モノカルボン酸類、あるいは、マレイン酸、イタコ

ン酸、シトラコン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸類とのエステル化合物等が挙げられる。

【0058】尚、単量体 (b) との共重合性の面から、単量体 (c) としては、上記の炭素原子数 4~30 のアルコール類と (メタ) アクリル酸、クロトン酸等の不飽和モノカルボン酸類とのエステル化合物を用いるのが好ましい。

【0059】単量体 (c) の具体例としては、ブチル (メタ) アクリレート、1-ペンチル (メタ) アクリレート、1-ヘキシル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、セチル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート等の、各種アルキル (メタ) アクリレート類；(ジ) ブチルマレート、(ジ) 2-エチルヘキシルマレート等の、各種アルキルマレート類；(ジ) ブチルフマレート、(ジ) 2-エチルヘキシルフマレート等の、各種アルキルフマレート類；等が挙げられる。

【0060】単量体 (c) 及び構成単位 (III) の R¹² としては、炭素原子数が 3 以下では疎水性が不足して分離低減効果が得られない為、炭素原子数 4 以上の炭化水素基が適当であり、炭素原子数 5 以上の炭化水素基がより好ましいが、一方、この炭素原子数が大きくなるにつれて疎水性が高くなり、共重合体の親水性と疎水性のバランスがとりにくくなる為、この炭素原子数としては、好ましくは 5~30、より好ましくは 5~22、さらに好ましくは 6~18、とりわけ好ましくは 6~12 の範囲である。尚、これら単量体 (c) 又は構成単位 (III) は 2 種類以上使用しても良い。

【0061】本発明で用いられる構成単位 (IV) を与える単量体 (d) の具体例としては、不飽和モノカルボン酸系単量体として、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸及びこれらの金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等が挙げられる。又、不飽和ジカルボン酸系単量体として、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フマル酸、又はこれらの金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等が、さらにこれらの無水物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等が挙げられる。中でも不飽和モノカルボン酸系単量体が好ましく、とりわけ (メタ) アクリル酸及びこれらの塩が好ましい。尚、これら単量体 (d) は、2 種類以上併用しても良い。

【0062】本発明で用いられる構成単位 (V) を与える単量体 (e) としては、(メタ) アクリル酸、クロトン酸又は脂肪酸の脱水素 (酸化) 反応物への炭素数 2~18 のアルキレンオキシドの付加物、あるいは、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等の炭素原子数 1~3 の飽和脂肪族アルコール類、アリールアルコール等の炭素原子数 3 の不飽和脂肪族アルコール類のいずれかに炭素数 2~18 のアルキレンオキシ

ドを付加することによって得られるアルコキシ (ポリ) アルキレングリコール類と、(メタ) アクリル酸又はクロトン酸とのエステル化合物等が挙げられるが、一般式 (5) において、R¹³ が炭化水素基となる場合に相当する、アルコキシ (ポリ) アルキレングリコール類と、(メタ) アクリル酸又はクロトン酸とのエステル化合物が好ましい。

【0063】単量体 (e) の具体例としては、メトキシ (ポリ) エチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、エトキシ (ポリ) エチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、1-プロポキシ (ポリ) エチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、2-プロポキシ (ポリ) エチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、エチレンオキシドを付加させたアリールアルコールとアクリル酸とのエステル化物等の各種アルコキシ (ポリ) エチレングリコールモノ (メタ) アクリレート類；メトキシ (ポリ) プロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、エトキシ (ポリ) プロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、1-プロポキシ (ポリ) プロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、2-プロポキシ (ポリ) プロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、プロピレンオキシドを付加させたアリールアルコールとアクリル酸とのエステル化物等の各種アルコキシ (ポリ) プロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート類；メトキシ (ポリ) エチレン (ポリ) プロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、メトキシ (ポリ) エチレン (ポリ) ブチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、エトキシ (ポリ) エチレン (ポリ) プロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、エトキシ (ポリ) エチレン (ポリ) ブチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、1-プロポキシ (ポリ) エチレン (ポリ) プロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、1-プロポキシ (ポリ) エチレン (ポリ) ブチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、2-プロポキシ (ポリ) エチレン (ポリ) プロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、2-プロポキシ (ポリ) エチレン (ポリ) ブチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、エチレンオキシドとプロピレンオキシド又はエチレンオキシドとブチレンオキシドを付加させたアリールアルコールと (メタ) アクリル酸とのエステル化物等の 2 種類以上のアルキレンオキシドを付加させたアルコールと (メタ) アクリル酸とのエステル化物等の各種アルコキシポリアルキレングリコールモノ (メタ) アクリレート類；(ポリ) エチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、(ポリ) プロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、(ポリ) エチレン (ポリ) ブチレングリコールモノ (メタ) アクリレート等の、各種 (ポリ) アルキレングリコールモノ (メタ) アクリレート類；等が挙げられる。

【0064】単量体 (e) 及び構成単位 (V) のオキシ

21

アルキレン基の平均付加モル数 p は、1以上の正数であるが、この平均付加モル数の減少に従い親水性が低下し、他方、この平均付加モル数の増大に従い反応性が低下するため、1～500の正数が好ましく、2～500の正数がより好ましく、2～300の正数がさらに好ましく、10～300の正数がとりわけ好ましく、15～300の正数が最も好ましい。

【0065】単量体 (e) 及び構成単位 (V) のオキシアルキレン基 R^{10} の炭素数としては、2～18の範囲内が適当であるが、2～8の範囲が好ましく、2～4の範囲がより好ましい。又、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド等の中から選ばれる任意の2種類以上のアルキレンオキシド付加物については、ランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれでも用いることができるが、親水性と疎水性のバランス確保の為、オキシアルキレン基中にオキシエチレン基を必須成分として含むことが好ましく、さらに50モル%以上はオキシエチレン基であることが好ましい。又、これら単量体 (e) 又は構成単位 (V) は2種類以上使用しても良い。

【0066】本発明の重合体 (B) において構成単位 (VII) を与える単量体 (g) は、他の単量体成分と共重合可能な単量体であり、単量体 (g) の具体例としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸類と炭素数1～3のアルコールとのハーフエステル、ジエステル；前記不飽和ジカルボン酸類と炭素数1～30のアミンとのハーフアミド、ジアミド；前記アルコールやアミンに炭素数2～18のアルキレンオキシドを1～500モル付加させたアルキル (ポリ) アルキレングリコールと前記不飽和ジカルボン酸類とのハーフエステル、ジエステル；前記不飽和ジカルボン酸類と炭素数2～18のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数2～500のポリアルキレングリコールとのハーフエステル、ジエステル；マレアミド酸と炭素数2～18のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数2～500のポリアルキレングリコールとのハーフアミド；トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、 (ポリ) エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、 (ポリ) エチレングリコール (ポリ) プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート等の (ポリ) アルキレングリコールジ (メタ) アクリレート類；ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート等の二官能 (メタ) アクリレート類；トリエチレングリコールジマレート、ポリエチレングリコールジマレート等の (ポリ) アルキレングリコールジマレート類；ビニルスルホネート、 (メタ) アリルスルホネート、2- (メタ) アクリロキシエチルスルホネート、3- (メタ) アクリロ

22

キシプロピルスルホネート、3- (メタ) アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホネート、3- (メタ) アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホフェニルエーテル、3- (メタ) アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシスルホベンゾエート、4- (メタ) アクリロキシブチルスルホネート、 (メタ) アクリルアミドメチルスルホン酸、 (メタ) アクリルアミドエチルスルホン酸、2-メチルプロパンスルホン酸 (メタ) アクリルアミド、スチレンスルホン酸等の不飽和スルホン酸類、並びにそれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩；メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレート、メチルクロトネート、エチルクロトネート、プロピルクロトネート、等の不飽和モノカルボン酸類と炭素数1～3のアルコールとのエステル；メチル (メタ) アクリルアミドのように不飽和モノカルボン酸類と炭素数1～30のアミンとのアミド類；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 p -メチルスチレン等のビニル芳香族類；1, 4-ブタンジオールモノ (メタ) アクリレート、1, 5-ペンタンジオールモノ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールモノ (メタ) アクリレート等のアルカンジオールモノ (メタ) アクリレート類；ブタジエン、イソプレン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2-クロル-1, 3-ブタジエン等のジエン類； (メタ) アクリルアミド、 (メタ) アクリルアルキルアミド、 N -メチロール (メタ) アクリルアミド、 N , N -ジメチル (メタ) アクリルアミド等の不飽和アミド類； (メタ) アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル等の不飽和シアン類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の不飽和エステル類； (メタ) アクリル酸アミノエチル、 (メタ) アクリル酸メチルアミノエチル、 (メタ) アクリル酸ジメチルアミノエチル、 (メタ) アクリル酸ジメチルアミノプロピル、 (メタ) アクリル酸ジブチルアミノエチル、ビニルピリジン等の不飽和アミン類；ジビニルベンゼン等のジビニル芳香族類；トリアリルシアヌレート等のシアヌレート類； (メタ) アリルアルコール、グリシジル (メタ) アリルエーテル等のアリル類；ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート等の不飽和アミノ化合物類；メトキシポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、メトキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アリルエーテル、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アリルエーテル、等のビニルエーテル或いはアリルエーテル類；ポリジメチルシロキサンプロピルアミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキサンアミノプロピレンアミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキサン-ビス- (プロピルアミノマレインアミド酸)、ポリジメチルシロキサン-ビス- (ジプロピレンアミノマレインアミド酸)、ポリジメチルシロキサン- (1-ブ

ロピル-3-アクリレート)、ポリジメチルシロキサン- (1-プロピル-3-メタクリレート)、ポリジメチルシロキサン-ビス- (1-プロピル-3-アクリレート)、ポリジメチルシロキサン-ビス- (1-プロピル-3-メタクリレート) 等のシロキサン誘導体; 2-アクリロイロキシエチルホスフェート、2-メタクリロイロキシエチルホスフェートなどの不飽和リン酸エステル類; 等を挙げることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

【0067】本発明の重合体(A)において構成単位 (VI) を与える単量体(f)は、他の単量体成分と共に重合可能な単量体であり、単量体(f)の具体例としては、単量体(g)の具体例として挙げた前記各種単量体に加え、単量体(c)の具体例として挙げた前記各種単量体を挙げることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

【0068】重合体(A)や重合体(B)を得るには、重合開始剤を用いて前記単量体成分を重合させれば良い。重合は、溶媒中での重合や塊状重合等の方法により行なうことができる。溶媒中での重合は回分式でも連続式でも行なうことができ、その際使用される溶媒としては、水; メチルアルコール、エチルアルコール、2-プロパノール等の低級アルコール; ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン等の芳香族あるいは脂肪族炭化水素; 酢酸エチル等のエステル化合物; アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物; 等が挙げられる。原料単量体及び得られる重合体(A)や重合体(B)の溶解性並びにこの重合体(A)や重合体(B)の使用時の便からは、水及び炭素原子数1~4の低級アルコールよりなる群から選ばれた少なくとも1種を用いることが好ましい。その場合、炭素原子数1~4の低級アルコールの中でもメチルアルコール、エチルアルコール、2-プロパノール等が特に有効である。

【0069】水媒体中で重合を行なう時は、重合開始剤としてアンモニウム又はアルカリ金属の過硫酸塩あるいは過酸化水素等の水溶性の重合開始剤が使用される。この際、亜硫酸水素ナトリウム、モール塩、アスコルビン酸(塩)、ロンガリット等の促進剤を併用することもできる。又、低級アルコール、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、エステル化合物あるいはケトン化合物を溶媒とする重合には、ベンゾイルパーオキシドやラウロイルパーオキシド等のパーオキシド; クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド; アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等が重合開始剤として用いられる。この際アミン化合物等の促進剤を併用することもできる。さらに、水-低級アルコール混合溶剤を用いる場合には、上記の種々の重合開始剤あるいは重合開始剤と促進剤との組み合わせの中から適宜選択して用いることができる。重合温度は、用いる溶媒や重合開始剤により適宜定められるが、通常0~120℃の範囲内で行なわ

れる。

【0070】塊状重合は、重合開始剤としてベンゾイルパーオキシドやラウロイルパーオキシド等のパーオキシド; クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド; アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等を用い、50~200℃の温度範囲内で行なわれる。

【0071】また、得られる重合体(A)や重合体(B)の分子量調節のために、次亜リン酸(塩)やチオール系連鎖移動剤を併用することもできる。この際に用いられるチオール系連鎖移動剤は、一般式 $HS-R^{20}-Eg$ (ただし、式中 R^{20} は炭素原子数1~2のアルキル基を表わし、Eは-OH、-COOM、-COOR²¹又はSO₂M基を表わし、Mは水素原子、一価金属、二価金属、アンモニウム基又は有機アミン基を表わし、R²¹は炭素原子数1~10のアルキル基を表わし、gは1~2の整数を表わす。)で表わされ、例えば、メルカプトエタノール、チオグリセロール、チオグリコール酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオリンゴ酸、チオグリコール酸オクチル、3-メルカプトプロピオン酸オクチル等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

【0072】このようにして得られた重合体(A)や重合体(B)は、そのままでも材料分離低減剤(A)として用いられるが、水に対する溶解性が不足する様な場合には、水に対する溶解性を向上させて有機溶媒を含まない水溶液の形で取り扱う為に、さらに一価金属及び二価金属の水酸化物、塩化物及び炭素塩等の無機物; アンモニア; 有機アミン等(好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の一価金属の水酸化物)のアルカリ性物質で中和して得られる重合体塩を材料分離低減剤(A)として用いるのが好ましい。

【0073】本発明の材料分離低減剤(A)として用いられる重合体(A)及び重合体(B)の重量平均分子量は、いずれも、500~500,000の範囲が適当であるが、5,000~300,000の範囲とすることが好ましい。特に、重量平均分子量が500未満では、材料分離低減剤(A)の材料分離低減性能が低下するために好ましくない。

【0074】本発明に用いられる高性能減水剤(I)は、特に限定されず、カルボン酸系、スルホン酸系いずれの系統の高性能減水剤も使用することができ、カルボン酸基を有する化合物であるポリカルボン酸系の高性能減水剤、スルホン酸基を有する化合物であるホルムアルデヒド共縮合物系又は芳香族スルホン酸系の高性能減水剤等の公知の高性能減水剤が使用でき、これら公知の高性能減水剤の複数の併用も可能である。

【0075】ポリカルボン酸系の高性能減水剤としては、不飽和モノカルボン酸及びその誘導体、不飽和ジカルボン酸及びその誘導体の群から選ばれる1種又は2種以上の単量体を重合して得られる重合体又は共重合体が

使用でき、例えば、特開平 7-267705 の如く

(a) 成分としてポリアルキレングリコールモノ (メ
タ) アクリル酸エステル系化合物と (メタ) アクリル酸
系化合物との共重合体及び/又はその塩、(b) 成分と
してポリアルキレングリコールモノ (メタ) アリルエー
テル系化合物と無水マレイン酸との共重合体及び/又は
その加水分解物及び/又はその塩、(c) 成分としてポリ
アルキレングリコールモノ (メタ) アリルエーテル系
化合物とポリアルキレングリコール系化合物のマレイン
酸エステルとの共重合体及び/又はその塩からなるセメ
ント用分散剤、特許公報第 2508113 号の如く A 成
分として (メタ) アクリル酸のポリアルキレングリコー
ルエステルと (メタ) アクリル酸 (塩) との共重合体、
B 成分として特定のポリエチレングリコールポリプロピ
レングリコール系化合物、C 成分として特定の界面活性
剤からなるコンクリート混和剤、特開昭 62-2169
50 の如く (メタ) アクリル酸のポリエチレン (プロピ
レン) グリコールエステル或いはポリエチレン (プロピ
レン) グリコールモノ (メタ) アリルエーテル、(メ
タ) アリルスルホン酸 (塩)、(メタ) アクリル酸
(塩) からなる共重合体、特開平 1-226757 の如
く (メタ) アクリル酸のポリエチレン (プロピレン) グ
リコールエステル、(メタ) アリルスルホン酸 (塩)、
(メタ) アクリル酸 (塩) からなる共重合体、特公平 5
-36377 の如く (メタ) アクリル酸のポリエチレン
(プロピレン) グリコールエステル、(メタ) アリルス
ルホン酸 (塩) 或いは p- (メタ) アリルオキシベンゼ
ンスルホン酸 (塩)、(メタ) アクリル酸 (塩) からな
る共重合体、特開平 4-149056 の如くポリエチレ
ングリコールモノ (メタ) アリルエーテルとマレイン酸
(塩) との共重合体、特開平 5-170501 の如く
(メタ) アクリル酸のポリエチレングリコールエステ
ル、(メタ) アリルスルホン酸 (塩)、(メタ) アクリ
ル酸 (塩)、アルカンジオールモノ (メタ) アクリレー
ト、ポリアルキレングリコールモノ (メタ) アクリレー
ト、分子中にアミド基を有する α 、 β -不飽和単量体か
らなる共重合体、特開平 6-191918 の如くポリエ
チレングリコールモノ (メタ) アリルエーテル、ポリエ
チレングリコールモノ (メタ) アクリレート、(メタ)
アクリル酸アルキルエステル、(メタ) アクリル酸
(塩)、(メタ) アリルスルホン酸 (塩) 或いは p-
(メタ) アリルオキシベンゼンスルホン酸 (塩) からな
る共重合体、特開平 5-43288 の如くアルコキシポ
リアルキレングリコールモノアリルエーテルと無水マレ
イン酸との共重合体、或いはその加水分解物又はその
塩、特公昭 58-38380 の如くポリエチレングリコ
ールモノアリルエーテル、マレイン酸、及びこれらの単
量体と共重合可能な単量体からなる共重合体、或いはそ
の塩又はそのエステル、特公昭 59-18338 の如く
ポリアルキレングリコールモノ (メタ) アクリル酸エス

テル系単量体、(メタ) アクリル酸系単量体、及びこれ
らの単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体、特
開昭 62-119147 の如くスルホン酸基を有する

(メタ) アクリル酸エステル及び必要によりこれと共重
合可能な単量体からなる共重合体、或いはその塩、特開
平 6-271347 の如くアルコキシポリアルキレング
リコールモノアリルエーテルと無水マレイン酸との共重
合体と末端にアルケニル基を有するポリオキシアルキレ
ン誘導体とのエステル化反応物、特開平 6-29855
5 の如くアルコキシポリアルキレングリコールモノアリ
ルエーテルと無水マレイン酸との共重合体と末端に水酸
基を有するポリオキシアルキレン誘導体とのエステル化
反応物、特開昭 62-68806 の如く 3-メチル-3
-ブテン-1-オール等の特定の不飽和アルコールにエ
チレンオキシド等を付加したアルケニルエーテル系単量
体、不飽和カルボン酸系単量体、及びこれらの単量体と
共重合可能な単量体からなる共重合体、或いはその塩等
の公知の高性能減水剤が挙げられる。

【0076】ホルムアルデヒド共縮合物系又は芳香族ス
ルホン酸系の高性能減水剤としては、ナフタレン、メラ
ミン、フェノール、尿素及びアニリンの何れかのメチロ
ール化物及びスルホン化物の群から選ばれる 1 種又は 2
種以上の化合物のホルムアルデヒド縮合物等が使用で
き、例えば、ナフタレンスルホン酸塩ホルムアルデヒド
縮合物 (例えば、マイティ 150 : 花王 (株) 製)、メ
ラミンスルホン酸塩ホルムアルデヒド縮合物 (例えば、
マイティ 150-V2 : 花王 (株) 製)、特開平 1-1
13419 の如くアミノアリールスルホン酸-フェノー
ル-ホルムアルデヒド共縮合物、フェノールスルホン酸
塩ホルムアルデヒド縮合物、ポリスチレンスルホン酸塩
等の公知の高性能減水剤が挙げられる。

【0077】本発明に用いられる水硬性物質 (ウ) は、
水和反応により硬化する性質を有する物質であり、具体
的には、普通、早強、及び超早強等の各種ポルトランド
セメント、これらポルトランドセメントに高炉スラグ、
フライアッシュ、シンダーアッシュ、クリンカーアッシ
ュ、ハスクアッシュ、又はシリカを混合した各種混合セ
メント、白色セメント、超速硬セメント、並びに、アル
ミナセメント等の水硬セメントや、石膏等の水硬性材料
を用いることができる。

【0078】本発明の水硬性組成物は、上記 (メタ) ア
クリル酸系材料分離低減剤 (ア)、高性能減水剤
(イ)、水硬性物質 (ウ) 及び水 (エ) を必須成分とし
て含有するものであり、例えば、セメントペースト、さ
らに砂や砂利等の骨材を配合してモルタル、コンクリー
ト、セルフレベリング材、プラスター等として用いら
れ、高流動コンクリート、自己充填性コンクリート等の
高い流動性を要求されるモルタルやコンクリートにも有
効である。さらに、材料分離抵抗性を増す為に従来より
用いられてきた、セルローズ系等の増粘剤を添加したコ

ンクリートの様に粘性が著しく高くなってしまうという欠点が無い為、コンクリートをノズルから吹き付ける湿式吹き付けコンクリート工法に用いられる、湿式吹き付け用生コンクリートや高強度湿式吹き付け用生コンクリートにも有効である。

【0079】本発明の水硬性組成物中の(メタ)アクリル酸系材料分離低減剤(ア)及び高性能減水剤(イ)の配合割合については、特に限定はなく、(メタ)アクリル酸系材料分離低減剤(ア)と高性能減水剤(イ)との配合重量比としては、1:99~99:1の範囲で使用可能であるが、5:95~95:5の範囲が好ましく、5:95~90:10の範囲がより好ましく、10:90~80:20の範囲がさらに好ましい。尚、水硬性物質(ウ)として水硬セメントを用いるモルタルやコンクリート等に使用する場合には、(メタ)アクリル酸系材料分離低減剤(ア)が水硬性物質(ウ)の重量に対し0.001~5%、好ましくは0.01~3%、より好ましくは0.02~2%の範囲であり、高性能減水剤(イ)が水硬性物質(ウ)の重量に対し、0.01~10%、好ましくは0.02~6%、より好ましくは0.05~3%の範囲である。(メタ)アクリル酸系材料分離低減剤(ア)の配合量が過少、あるいは、高性能減水剤(イ)の配合量が過多の場合には、流動性が高くなりすぎて材料分離をきたすので好ましくない。一方、(メタ)アクリル酸系材料分離低減剤(ア)の配合量が過多、あるいは、高性能減水剤(イ)の配合量が過少の場合には、流動性が低くなりすぎて充填不良等をきたすので好ましくない。

【0080】本発明の水硬性組成物において、その1m³あたりの水硬性物質(ウ)の使用量や、水(エ)の使用量(単位水量)について限定はないが、単位水量100~185kg/m³、使用水硬性物質質量250~800kg/m³、水/水硬性物質重量比=0.10~0.7、好ましくは単位水量120~175kg/m³、使用水硬性物質質量270~800kg/m³、水/水硬性物質重量比=0.2~0.65が推奨され、貧配合~富配合まで幅広く使用可能であり、単位セメント量の多い高強度コンクリート、単位セメント量が300kg/m³以下の貧配合コンクリートのいずれにも有効である。

【0081】本発明の水硬性組成物は、高性能減水剤に分類されない減水性能の低い公知のセメント減水剤を含むものでもよく、このような公知のセメント減水剤としては、例えば、リグニンスルホン酸塩、オキシカルボン酸塩、ポリオール誘導体などを挙げることができ、これら公知のセメント分散剤の複数の併用も可能である。

【0082】更に、本発明の水硬性組成物は、以下の

(1)~(20)に例示する様な、他の公知のセメント添加剤(材)を含むものでもよい。

(1) 水溶性高分子物質：ポリアクリル酸(ナトリウム)、ポリメタクリル酸(ナトリウム)、ポリマレイン

酸(ナトリウム)、アクリル酸・マレイン酸共重合物のナトリウム塩等の不飽和カルボン酸重合体；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリオキシエチレンあるいはポリオキシプロピレンのポリマー又はそれらのコポリマー；メチルセルローズ、エチルセルローズ、ヒドロキシメチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズ、カルボキシメチルセルローズ、カルボキシエチルセルローズ、ヒドロキシプロピルセルローズ等の非イオン性セルローズエーテル類；メチルセルローズ、エチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズ、ヒドロキシプロピルセルローズ等の多糖類のアルキル化もしくはヒドロキシアルキル化誘導体の一部又は全部の水酸基の水素原子が、炭素数8~40の炭化水素鎖を部分構造として有する疎水性置換基と、スルホン酸基又はそれらの塩を部分構造として含有するイオン性親水性置換基で置換されてなる多糖誘導体；非イオン性セルローズエーテル類；酵母グルカンやキサントガム、β-1,3グルカン類(直鎖状、分岐鎖状の何れでも良く、一例を挙げれば、カードラン、パラミロン、バキマン、スクレログルカン、ラミナラン等)等の微生物醗酵によって製造される多糖類；ポリアクリルアミド；ポリビニルアルコール；デンプン；デンプンリン酸エステル；アルギン酸ナトリウム；ゼラチン；分子内にアミノ基を有するアクリル酸のコポリマー及びその四級化合物等。

(2) 高分子エマルジョン：(メタ)アクリル酸アルキル等の各種ビニル単量体の共重合体等。

(3) 遅延剤：グルコン酸、グルコヘプトン酸、アラボン酸、リンゴ酸又はクエン酸、及び、これらの、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アンモニウム、トリエタノールアミン等の無機塩又は有機塩等のオキシカルボン酸；グルコース、フラクトース、ガラクトース、サッカロース、キシロース、アピオース、リボース、異性化糖などの単糖類や、二糖、三糖などのオリゴ糖、又はデキストリンなどのオリゴ糖、又はデキストランなどの多糖類、これらを含む糖蜜類等の糖類；ソルビトール等の糖アルコール；珪弗化マグネシウム；リン酸並びにその塩又はホウ酸エステル類；アミノカルボン酸とその塩；アルカリ可溶タンパク質；フミン酸；タンニン酸；フェノール；グリセリン等の多価アルコール；アミノトリ(メチレンホスホン酸)、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)及びこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等のホスホン酸及びその誘導体等。

(4) 早強剤・促進剤：塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム等の可溶性カルシウム塩；塩化鉄、塩化マグネシウム等の塩化物；硫酸塩；水酸化カリウム；水酸化ナトリウム；炭酸塩；チオ硫酸塩；ギ酸及びギ酸カルシウム等のギ酸塩；アルカノールアミン；アルミナセメント；カ

ルシウムアルミネートシリケート等。

(5) 鉱油系消泡剤：燈油、流動パラフィン等。

(6) 油脂系消泡剤：動植物油、ごま油、ひまし油、これらのアルキレンオキシド付加物等。

(7) 脂肪酸系消泡剤：オレイン酸、ステアリン酸、これらのアルキレンオキシド付加物等。

(8) 脂肪酸エステル系消泡剤：グリセリンモノリノレート、アルケニルコハク酸誘導体、ソルビトールモノラウレート、ソルビトールトリオレエート、天然ワックス等。

(9) オキシアルキレン系消泡剤：(ポリ) オキシエチレン (ポリ) オキシプロピレン付加物等のポリオキシアルキレン類；ジエチレングリコールヘプチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシプロピレンヘプチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン 2-エチルヘキシルエーテル、炭素数 12～14 の高級アルコールへのオキシエチレンオキシプロピレン付加物等の (ポリ) オキシアルキルエーテル類；ポリオキシプロピレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等の (ポリ) オキシアルキレン (アルキル) アリールエーテル類；2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール、3-メチル-1-ブチン-3-オール等のアセチレンアルコールにアルキレンオキシドを付加重合させたアセチレンエーテル類；ジエチレングリコールオレイン酸エステル、ジエチレングリコールラウリル酸エステル、エチレングリコールジステアリン酸エステル等の (ポリ) オキシアルキレン脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタントリオレイン酸エステル等の (ポリ) オキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル類；ポリオキシプロピレンメチルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンドデシルフェノールエーテル硫酸ナトリウム等の (ポリ) オキシアルキレンアルキル (アリール) エーテル硫酸エステル塩類；(ポリ) オキシエチレンステアリン酸エステル等の (ポリ) オキシアルキレンアルキルリン酸エステル類；ポリオキシエチレンラウリルアミン等の (ポリ) オキシアルキレンアルキルアミン類；ポリオキシアルキレンアミド等。

(10) アルコール系消泡剤：オクチルアルコール、ヘキサデシルアルコール、アセチレンアルコール、グリコール類等。

(11) アミド系消泡剤：アクリレートポリアミン等。

(12) リン酸エステル系消泡剤：リン酸トリブチル、ナトリウムオクチルホスフェート等。

(13) 金属石鹸系消泡剤：アルミニウムステアレート、カルシウムオレエート等。

(14) シリコン系消泡剤：ジメチルシリコン油、シリコンペースト、シリコンエマルジョン、有機変

性ポリシロキサン (ジメチルポリシロキサン等のポリオルガノシロキサン)、フルオロシリコン油等。

(15) AE 剤：樹脂石鹸、飽和あるいは不飽和脂肪酸、ヒドロキステアリン酸ナトリウム、ラウリルサルフェート、ABS (アルキルベンゼンスルホン酸)、LAS (直鎖アルキルベンゼンスルホン酸)、アルカンスルホネート、ポリオキシエチレンアルキル (フェニル) エーテル、ポリオキシエチレンアルキル (フェニル) エーテル硫酸エステル又はその塩、ポリオキシエチレンアルキル (フェニル) エーテルリン酸エステル又はその塩、蛋白質材料、アルケニルスルホコハク酸、 α -オレフィンスルホネート等。

(16) その他界面活性剤：オクタデシルアルコールやステアリルアルコール等の分子内に 6～30 個の炭素原子を有する脂肪族 1 価アルコール、アビエチルアルコール等の分子内に 6～30 個の炭素原子を有する脂環式 1 価アルコール、ドデシルメルカプタン等の分子内に 6～30 個の炭素原子を有する 1 価メルカプタン、ノニルフェノール等の分子内に 6～30 個の炭素原子を有するアルキルフェノール、ドデシルアミン等の分子内に 6～30 個の炭素原子を有するアミン、ラウリン酸やステアリン酸等の分子内に 6～30 個の炭素原子を有するカルボン酸に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドを 10 モル以上付加させたポリアルキレンオキシド誘導体類；アルキル基又はアルコキシ基を置換基として有しても良い、スルホン基を有する 2 個のフェニル基がエーテル結合した、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩類；各種アニオン性界面活性剤；アルキルアミンアセテート、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド等の各種カチオン性界面活性剤；各種ノニオン性界面活性剤；各種両性界面活性剤等。

(17) 防水剤：脂肪酸 (塩)、脂肪酸エステル、油脂、シリコン、パラフィン、アスファルト、ワックス等。

(18) 防錆剤：亜硝酸塩、リン酸塩、酸化亜鉛等。

(19) ひび割れ低減剤：ポリオキシアルキルエーテル等。

(20) 膨張材；エトリンガイト系、石灰系等。

【0083】その他の公知のセメント添加剤 (材) としては、セメント湿潤剤、増粘剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増進剤、セルフレベリング剤、防錆剤、着色剤、防カビ剤、ボゾラン、ゼオライト等を挙げることができ、水硬性組成物は、これら公知のセメント添加剤 (材) の複数を含有することも可能である。

【0084】特に好適な実施形態としては、次の 1)～4) が挙げられる。

【0085】1) ①本発明の水硬性組成物、②オキシアルキレン系消泡剤の 2 成分を必須とする組み合わせ。尚、②のオキシアルキレン系消泡剤の配合重量比としては、(メタ) アクリル酸系材料分離低減剤 (ア) と高性

能減水剤 (イ) との合計量に対して 0.01~10 重量% の範囲が好ましい。

【0086】2) ①本発明の水硬性組成物、②リグニンスルホン酸塩の2成分を必須とする組み合わせ。尚、②のリグニンスルホン酸塩の配合重量比としては、(メタ)アクリル酸系材料分離低減剤 (ア) と高性能減水剤 (イ) との合計量に対して 1~90 重量% の範囲が好ましく、5~80 重量% の範囲がより好ましい。

【0087】3) ①本発明の水硬性組成物、②遅延剤の2成分を必須とする組み合わせ。尚、遅延剤としては、グルコン酸 (塩)、クエン酸 (塩) 等のオキシカルボン酸類、グルコース等の糖類、ソルビトール等の糖アルコール類、アミノトリ(メチレンホスホン酸)等のホスホン酸類等が使用可能である。尚、②の遅延剤の配合重量比としては、(メタ)アクリル酸系材料分離低減剤 (ア) と高性能減水剤 (イ) との合計量に対して 0.1~50 重量% の範囲が好ましく、1~30 重量% の範囲がより好ましい。

【0088】4) ①本発明の水硬性組成物、②促進剤の2成分を必須とする組み合わせ。尚、促進剤としては、塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム等の可溶性カルシウム塩類、塩化鉄、塩化マグネシウム等の塩化物類、チオ硫酸塩、ギ酸及びギ酸カルシウム等のギ酸塩類等が使用可能である。尚、②の促進剤の配合重量比としては、(メタ)アクリル酸系材料分離低減剤 (ア) と高性能減水剤 (イ) との合計量に対して 0.1~90 重量% の範囲が好ましく、1~80 重量% の範囲がより好ましい。

【0089】

【実施例】以下実施例を挙げ、本発明を更に具体的に説明する。尚、例中特に断わりのない限り%は重量%を、又、部は重量部を表わすものとし、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法によるポリエチレングリコール換算の重量平均分子量を表わすものとする。

製造例 1

材料分離低減剤 (1) の製造

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器にメタノール 89.6 部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 65℃まで加熱した。次に、ラウリルアルコキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (エチレンオキシドの平均付加モル数 45 個) 75 部、メタクリル酸 14.9 部、イオン交換水 81.7 部、メタノール 8.2 部及び連鎖移動剤として 3-メルカプトプロピオン酸 0.11 部を混合したモノマー溶液を 4 時間で滴下し、過硫酸アンモニウム 1.0 部とイオン交換水 14.5 部とメタノール 14.5 部とからなる開始剤溶液をモノマー溶液滴下開始時から 5 時間で滴下した。その後、1 時間引き続いて 65℃に温度を維持し、重合反応を完結さ

せ、30%水酸化ナトリウム水溶液で中和した後、メタノールを留去して、重量平均分子量 36100 の共重合体水溶液からなる本発明の重合体 (A) に相当する材料分離低減剤 (1) を得た。

製造例 2

材料分離低減剤 (2) の製造

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器にイオン交換水 390 部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 80℃まで加熱した。次に、ラウリルアルコキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (エチレンオキシドの平均付加モル数 75 個) 50 部、メタクリル酸 10 部、イオン交換水 90 部、及び連鎖移動剤として 3-メルカプトプロピオン酸 0.14 部を混合したモノマー水溶液を 4 時間で滴下し、過硫酸アンモニウム 0.7 部とイオン交換水 59.3 部からなる開始剤水溶液をモノマー水溶液滴下開始時から 5 時間で滴下した。その後、1 時間引き続いて 80℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、30%水酸化ナトリウム水溶液で中和して、重量平均分子量 34500 の共重合体水溶液からなる本発明の重合体 (A) に相当する材料分離低減剤 (2) を得た。

製造例 3

材料分離低減剤 (3) の製造

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器にイオン交換水 119.5 部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 80℃まで加熱した。次に、フェノキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (エチレンオキシドの平均付加モル数 6 個) 55.1 部、メタクリル酸 4.9 部、イオン交換水 90 部、及び連鎖移動剤として 3-メルカプトプロピオン酸 0.45 部を混合したモノマー水溶液を 4 時間で滴下し、過硫酸アンモニウム 0.7 部とイオン交換水 29.3 部からなる開始剤水溶液をモノマー水溶液滴下開始時から 5 時間で滴下した。その後、1 時間引き続いて 80℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、30%水酸化ナトリウム水溶液で中和して、重量平均分子量 40500 の共重合体水溶液からなる本発明の重合体 (A) に相当する材料分離低減剤 (3) を得た。

製造例 4

材料分離低減剤 (4) の製造

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器にメタノール 89.5 部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 65℃まで加熱した。次に、ラウリルアルコキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (エチレンオキシドの平均付加モル数 25 個) 46.9 部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (エチレンオキシドの平均付加モル数 23 個) 28.2 部、メタクリ

ル酸 14.9 部、イオン交換水 51.1 部、メタノール 38.8 部及び連鎖移動剤として 3-メルカプトプロピオン酸 0.50 部を混合したモノマー溶液を 4 時間で滴下し、過硫酸アンモニウム 1.0 部とイオン交換水 14.5 部とメタノール 14.5 部とからなる開始剤溶液をモノマー溶液滴下開始時から 5 時間で滴下した。その後、1 時間引き続いて 65℃ に温度を維持し、重合反応を完結させ、30% 水酸化ナトリウム水溶液で中和した後、メタノールを留去して、重量平均分子量 36800 の共重合体水溶液からなる本発明の重合体 (A) に相当する材料分離低減剤 (4) を得た。

製造例 5

材料分離低減剤 (5) の製造

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器にメタノール 210.0 部及びイオン交換水 164.4 部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 65℃ まで加熱した。次に、ラウリルアルコキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (エチレンオキシドの平均付加モル数 25 個) 150.0 部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (エチレンオキシドの平均付加モル数 23 個) 60.0 部、メタクリル酸 71.7 部、イオン交換水 60.4 部及び連鎖移動剤として 3-メルカプトプロピオン酸 0.74 部を混合したモノマー溶液を 4 時間で滴下し、過硫酸ナトリウム 6.9 部とイオン交換水 93.1 部とからなる開始剤溶液をモノマー溶液滴下開始時から 5 時間で滴下した。その後、1 時間引き続いて 65℃ に温度を維持し、重合反応を完結させ、30% 水酸化ナトリウム水溶液で中和した後、メタノールを留去して、重量平均分子量 53600 の共重合体水溶液からなる本発明の重合体 (A) に相当する材料分離低減剤 (5) を得た。

製造例 6

材料分離低減剤 (6) の製造

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に 2-プロパノール 63.0 部及びイオン交換水 99.4 部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 65℃ まで加熱した。次に、ステアリルアルコキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (エチレンオキシドの平均付加モル数 25 個) 29.3 部、1-ペンチルオキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (エチレンオキシドの平均付加モル数 23 個) 13.5 部、メタクリル酸 14.3 部、イオン交換水 20.9 部及び連鎖移動剤として 3-メルカプトプロピオン酸 0.12 部を混合したモノマー溶液を 4 時間で滴下し、過硫酸ナトリウム 2.1 部とイオン交換水 27.9 部とからなる開始剤溶液をモノマー溶液滴下開始時から 5 時間で滴下した。その

後、1 時間引き続いて 65℃ に温度を維持し、重合反応を完結させた後、2-プロパノールを留去して、重量平均分子量 60600 の共重合体水溶液からなる本発明の重合体 (A) に相当する材料分離低減剤 (6) を得た。

製造例 7

材料分離低減剤 (7) の製造

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に 2-プロパノール 181.3 部、イオン交換水 6.1 部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (エチレンオキシドの平均付加モル数 23 個) 22.7 部、ラウリルメタクリレート 22.7 部、メタクリル酸 36.2 部、及び連鎖移動剤として 3-メルカプトプロピオン酸 0.28 部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 65℃ まで加熱した。次に、過硫酸ナトリウム 2.1 部とイオン交換水 27.9 部とからなる開始剤溶液を 5 時間で滴下した。その後、1 時間引き続いて 65℃ に温度を維持し、重合反応を完結させ、2-プロパノールを留去した後、30% 水酸化ナトリウム水溶液で中和して、重量平均分子量 32000 の共重合体水溶液からなる本発明の重合体 (B) に相当する材料分離低減剤 (7) を得た。

製造例 8

比較共重合体 (1) の製造

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器にメタノール 74.9 部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 65℃ まで加熱した。次に、ラウリルアルコキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (エチレンオキシドの平均付加モル数 25 個) 58.8 部、メタクリル酸 31.2 部、イオン交換水 64 部、メタノール 26 部及び連鎖移動剤として 3-メルカプトプロピオン酸 0.09 部を混合したモノマー溶液を 4 時間で滴下し、過硫酸アンモニウム 1.0 部とイオン交換水 22 部とメタノール 22 部とからなる開始剤溶液をモノマー溶液滴下開始時から 5 時間で滴下した。その後、1 時間引き続いて 65℃ に温度を維持し、重合反応を完結させ、30% 水酸化ナトリウム水溶液で中和した後、メタノールを留去して、重量平均分子量 42300 の共重合体水溶液からなる比較共重合体 (1) を得た。

製造例 9

比較共重合体 (2) の製造

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に 2-プロパノール 179.7 部、イオン交換水 14.8 部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (エチレンオキシドの平均付加モル数 23 個) 58.5 部、ラウリルメタクリレート 6.8 部、メタクリル酸 19.7 部、及び連鎖移動剤として 3-メルカプトプロピオン酸 0.33 部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で

65℃まで加熱した。次に、過硫酸ナトリウム 2.1 部とイオン交換水 27.9 部とからなる開始剤溶液を 5 時間で滴下した。その後、1 時間引き続いて 65℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、30%水酸化ナトリウム水溶液で中和した後、2-プロパノールを留去して、重量平均分子量 36400 の共重合体水溶液からなる比較共重合体 (2) を得た。

製造例 10

高性能減水剤 (1) の製造

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器にイオン交換水 848.3 部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 80℃まで加熱した。次に、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (エチレンオキシドの平均付加モル数 75 個) 275.6 部、メタクリル酸 24.4 部、イオン交換水 200 部、及び連鎖移動剤として 3-メルカプトプロピオン酸 1.7 部を混合したモノマー水溶液を反応容器内に 4 時間かけて滴下し、過硫酸アンモニウム 3.4 部とイオン交換水 146.6 部からなる開始剤水溶液をモノマー水溶液滴下開始時から 5 時間かけて反応容器内に滴下した。その後、1 時間引き続いて 80℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、重量平均分子量 56000 の共重合体水溶液からなる、高性能減水剤 (1) を得た。

製造例 11

高性能減水剤 (2) の製造

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器にイオン交換水 746.6 部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 80℃まで加熱した。次に、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (エチレンオキシドの平均付加モル数 150 個) 275.6 部、メタクリル酸 24.4 部、イオン交換水 300 部、及び連鎖移動剤として 3-メルカプトプロピオン酸 3.4 部を混合したモノマー水溶液を反応容器内に 4 時間かけて滴下し、過硫酸アンモニウム 3.4 部とイオン交換水 146.6 部からなる開始剤水溶液をモノマー水溶液滴下開始時から 5 時間かけて反応容器内に滴下した。その後、1 時間引き続いて 80℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、重量平均分子量 45500 の共重合体水溶液からなる、高性能減水剤 (2) を得た。

製造例 12

高性能減水剤 (3) の製造

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器にイオン交換水 847.7 部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 80℃まで加熱した。次に、1-ブトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (エチレンオキシドの平均付加モル数 75 個) 275.6 部、メタクリル酸 24.4 部、イオン交換水 200 部、及び連鎖移動剤

として 3-メルカプトプロピオン酸 2.3 部を混合したモノマー水溶液を反応容器内に 4 時間かけて滴下し、過硫酸アンモニウム 3.4 部とイオン交換水 146.6 部からなる開始剤水溶液をモノマー水溶液滴下開始時から 5 時間かけて反応容器内に滴下した。その後、1 時間引き続いて 80℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、重量平均分子量 37300 の共重合体水溶液からなる、高性能減水剤 (3) を得た。

製造例 13

高性能減水剤 (6) の製造

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水 1698 部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 80℃まで加熱した。次に、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (エチレンオキシドの平均付加モル数 25 個) 1668 部、メタクリル酸 332 部、イオン交換水 500 部及び連鎖移動剤として 3-メルカプトプロピオン酸 16.7 部を混合したモノマー水溶液を反応容器内に 4 時間かけて滴下し、過硫酸アンモニウム 23 部と水 207 部からなる開始剤水溶液をモノマー水溶液滴下開始時から 5 時間かけて反応容器内に滴下した。その後、1 時間引き続いて 80℃に温度を維持し、重合反応を完結させた後、30%水酸化ナトリウム水溶液で中和し、重量平均分子量 24000 の共重合体水溶液からなる、高性能減水剤 (6) を得た。

(上記以外に使用した高性能減水剤)

高性能減水剤 (4)

特開 H10-236858 号公報の実施例 1 に準じ、3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキシドを 48 モル付加した不飽和アルコール/マレイン酸=87.5/12.5 (重量比) を用いて製造した、重量平均分子量 25300 の共重合体。

高性能減水剤 (5)

ナフタレンスルホン酸塩ホルムアルデヒド縮合物 (商品名:マイティ 150、花王 (株) 製)。

【0090】材料分離低減剤の評価試験

以上の製造例で得られた本発明の材料分離低減剤あるいは比較共重合体を用い、以下の方法で特性 (1) 及び特性 (2) の評価試験を行った。

【0091】特性 (1) の評価試験 [評価方法 (1)]

25℃雰囲気下で調湿した秩父小野田セメント (太平洋セメント) 製普通ポルトランドセメント 400 重量部と豊浦産標準砂 800 重量部とを、25℃雰囲気下でホバート型モルタルミキサー (型番 N-50、ホバート社製) で 30 秒間低速で空練りした後、本発明の材料分離低減剤あるいは比較共重合体を固形分換算で 2.0 重量部 (対セメント 0.5 重量%) 含む 25℃のイオン交換水 240 重量部を添加し、3 分間中速で混練することにより、モルタルを得た。

【0092】得られたモルタルを水平なテーブルに置か

れた内径と高さが共に 55 mm の中空円筒に擦り切りまで充填し、この円筒を静かに垂直に持ち上げた後にテーブルに広がったモルタルの長径と短径を測定し、その平均値をモルタルフロー値とした。このモルタルフロー値の測定を混練開始 5 分後、30 分後、及び 60 分後に行い、いずれか大きい値を最大のモルタルフロー値とした。結果を表 1 に示す。

【0093】特性 (2) の評価試験 [評価方法 (2)]
25℃ 雰囲気下で調温した秩父小野田セメント (太平洋セメント) 製普通ポルトランドセメント 100 重量部に 25℃ のイオン交換水 200 部を添加し、セメント粒子中の水溶性成分が水に十分に溶出する様にマグネチックスターラーを用いて 10 分間攪拌した後、10 分間静置する。この上澄み液をろ紙 (アドバンテック東洋社製、定量ろ紙 5 C) を用いて吸引ろ過した後、さらにこのろ液を孔径 0.45 μm の水系フィルター (クロマトディスク 25 A、クラボウ社製、ジーエルサイエンス販

売) でろ過してセメント上澄み水溶液を得た。一方、本発明の材料分離低減剤あるいは比較共重合体に 25℃ のイオン交換水を添加し、固形分濃度が 5% (重量%) の水溶液を調製した。この本発明の材料分離低減剤あるいは比較共重合体を含む水溶液 1 重量部を、前記のセメント上澄み水溶液 4 重量部に添加し、十分混合して試料水溶液を調製した。この試料水溶液を孔径 0.45 μm の水系フィルター (クロマトディスク 25 A、クラボウ社製、ジーエルサイエンス販売) でろ過してろ液を採取した。このろ液中の有機炭素量を有機炭素量分析 (TOC) により測定し、上記の処理を行わない材料分離低減剤あるいは比較共重合体の固形分中の有機炭素量分析 (TOC) 結果と比較してセメント上澄み水溶液中での溶解率 (重量%) を算出した。結果を表 1 に示す。

【0094】

【表 1】

重合体の種類	フロー値 (mm)			溶解率 (%)
	5 分後	30 分後	60 分後	
材料分離低減剤 (1)	59	58	60	5.7
材料分離低減剤 (2)	59	61	65	6.8
材料分離低減剤 (3)	60	59	60	5.2
材料分離低減剤 (4)	70	68	75	97.7
材料分離低減剤 (5)	62	69	68	68.9
材料分離低減剤 (6)	66	67	68	98.0
材料分離低減剤 (7)	69	67	62	92.0
比較共重合体 (1)	58	60	58	0.3
高性能減水剤 (3)	126	120	108	98.5
比較共重合体 (2)	166	154	151	99.0

【0095】表 1 から、本発明の材料分離低減剤 (1) ~ (7) あるいは比較共重合体 (1) を配合したモルタルの最大のモルタルフロー値がいずれも 80 mm 未満であったことから、これらの重合体にはセメントに対する分散性がほとんど無く、単独では十分な流動性が得られないことが分かる。他方、高性能減水剤 (3) の場合は構造的には重合体 (A) に必須の構成単位 (I) を含んでいるが、これを配合したモルタルの最大のモルタルフロー値が 100 mm を超えていてセメントに対する分散性が高く、前記の特性 (1) を満足しないことが分かる。同様に、比較共重合体 (2) の場合は構造的には重合体 (B) に必須の構成単位 (II) 及び (III) を含んでいるが、これを配合したモルタルの最大のモルタルフロー値が 100 mm を超えていてセメントに対する分散性が高く、前記の特性 (1) を満足しないことが分かる。一方、セメント上澄み水溶液中での溶解率に関しては、本発明の材料分離低減剤 (1) ~ (7)、高性能減水剤 (3) 及び比較共重合体 (2) はいずれも 5 重量% 以上の溶解率であるのに対し、比較共重合体 (1) は 1 重量% 未満でほとんど溶解していないことが分かる。

【0096】モルタル試験

上記の本発明の材料分離低減剤あるいは比較共重合体と上記の高性能減水剤とを併用したモルタルならびに上記

の高性能減水剤を単独で添加したモルタルを調製し、フロー値と分離水量を測定した。

【0097】モルタル試験はいずれも 25℃ に調温した材料を用いて 25℃ 雰囲気下で行い、モルタル配合は、秩父小野田セメント (太平洋セメント) 製普通ポルトランドセメント 400 重量部、豊浦標準砂 800 重量部、本発明の材料分離低減剤あるいは比較共重合体と上記の高性能減水剤とを含むイオン交換水もしくは上記の高性能減水剤のみを含むイオン交換水 250 重量部である。各材料分離低減剤、比較共重合体及び高性能減水剤の添加量 (セメントに対する固形分の重量%) は表 2 に示す。

【0098】モルタルはホバート型モルタルミキサー (型番 N-50、ホバート社製) でセメントと砂のみを 30 秒間低速で空練りした後、上記イオン交換水を添加し 3 分間中速で混練することにより調製した。得られたモルタルを水平なテーブルに置かれた内径と高さが共に 55 mm の中空円筒に擦り切りまで充填し、混練開始 5 分後にこの円筒を静かに垂直に持ち上げた後にテーブルに広がったモルタルの長径と短径を測定し、その平均値をモルタルフロー値とした。一方、調製したモルタルを 500 ml のガラス製メスシリンダーに 500 ml 充填して静置し、15 分、30 分、45 分、60 分後のモル

タル上部に分離した水量を測定し、分離水量とした。結果を表 2 に示す。

【0099】

【表 2】

区分	材料分離低減剤 種類	添加量 (%)	高性能減水剤 種類	添加量 (%)	フロー値 (mm)	分離水量 (ml)			
						15分後	30分後	45分後	60分後
実施例 1	材料分離低減剤 (1)	0.1	高性能減水剤 (1)	0.5	118	0	0	0	0
実施例 2	材料分離低減剤 (2)	0.1	高性能減水剤 (1)	0.5	126	0	0	0	0
実施例 3	材料分離低減剤 (3)	0.1	高性能減水剤 (1)	0.5	116	0	0	5	5
実施例 4	材料分離低減剤 (4)	0.1	高性能減水剤 (1)	0.5	135	0	0	0	0
実施例 5	材料分離低減剤 (1)	0.1	高性能減水剤 (2)	0.5	120	0	0	0	0
実施例 6	材料分離低減剤 (1)	0.1	高性能減水剤 (3)	0.5	112	0	0	0	0
実施例 7	材料分離低減剤 (1)	0.1	高性能減水剤 (4)	0.5	114	0	0	0	0
実施例 8	材料分離低減剤 (1)	0.1	高性能減水剤 (5)	1.5	95	0	0	0	0
実施例 9	材料分離低減剤 (5)	0.1	高性能減水剤 (6)	0.4	98	0	0	0	0
実施例 10	材料分離低減剤 (6)	0.1	高性能減水剤 (6)	0.4	138	0	0	0	0
実施例 11	材料分離低減剤 (7)	0.1	高性能減水剤 (6)	0.4	122	0	5	5	5
実施例 12	材料分離低減剤 (7)	0.1	高性能減水剤 (4)	0.5	115	0	0	5	5
実施例 13	材料分離低減剤 (7)	0.1	高性能減水剤 (5)	1.5	100	0	0	0	0
比較例 1	比較共重合体 (1)	0.1	高性能減水剤 (1)	0.5	127	15	20	20	20
比較例 2	—	—	高性能減水剤 (1)	0.5	130	15	20	20	20
比較例 3	—	—	高性能減水剤 (2)	0.5	133	15	20	20	20
比較例 4	—	—	高性能減水剤 (3)	0.5	126	5	10	15	15
比較例 5	—	—	高性能減水剤 (4)	0.5	108	5	10	15	15
比較例 6	—	—	高性能減水剤 (5)	1.5	118	10	15	15	15
比較例 7	—	—	高性能減水剤 (6)	0.4	143	10	20	25	25
比較例 8	比較共重合体 (2)	0.1	高性能減水剤 (6)	0.4	163	20	20	20	20

【0100】表 2 から、比較共重合体と高性能減水剤、あるいは、高性能減水剤のみを添加したモルタルは、高い流動性は得られるものの分離水量が多いのに対し、本発明の材料分離低減剤と高性能減水剤とを添加したモルタルは、優れた流動性を有し、かつ、分離水量が少ないことから材料分離抵抗性が良好であることが分かる。特に、材料分離低減剤 (6) と高性能減水剤 (6) とを組み合わせた実施例 10 においては、モルタルのフロー値が高いにもかかわらず分離水量が 0 であったことから、

高い流動性を保持しつつ優れた材料分離抵抗性が得られたことがわかる。

【0101】尚、本発明の材料分離低減剤は、重合反応終了後水酸化ナトリウム水溶液で中和することにより、アルコールを留去した後にいずれも水溶液として得ることができたので、計量並びにモルタル配合は容易であった。

【0102】

【発明の効果】以上述べたように、本発明による水硬性

41

組成物は、高い材料分離抵抗性と優れた流動性を示し、調製も容易であることから、自己充填性のある高流動コンクリートにも用いることができ、モルタルやコンクリ

42

ート等の水硬性組成物の使用方法並びに施工方法が大幅に改善される。

フロントページの続き

- (72)発明者 川上 浩克
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒内
- (72)発明者 正長 眞理
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒内